

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49948

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10
// C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10
18/66		18/66 W
18/80		18/80

審査請求 有 請求項の数10 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-48942

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月13日

(31) 優先権主張番号 特願平9-165127

(32) 優先日 平 9 (1997) 6 月 6 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 大森 英樹

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(72) 発明者 高井 好嗣

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋

化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 矢野 正行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリウレタン樹脂系スラッシュ成形用材料

(57) 【要約】

【課題】 従来のポリ塩化ビニル樹脂系のものに比べ、低温特性、耐フォッキング性、耐熱老化性、耐光老化性等に優れたスラッシュ成形用材料を提供する。

【解決手段】 数平均分子量が20,000~50,000でガラス転移温度が-35℃以下の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロックポリイソシアネート(C)および顔料(D)からなるスラッシュ成形用材料であって、(A)100重量部当たり、(B)が1~20重量部、(C)が1~20重量部、(D)が0.5~5重量部であるスラッシュ成形用材料。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 数平均分子量が20,000～50,000でガラス転移温度が-35℃以下の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロックポリイソシアネート(C)および顔料(D)からなるスラッシュ成形用材料であって、(A)100重量部当たり、(B)が1～20重量部、(C)が1～20重量部、(D)が0.5～5重量部であるスラッシュ成形用材料。

【請求項2】 (A)が分子中に1個以上の水酸基を有するエラストマーである請求項1記載のスラッシュ成形用材料

【請求項3】 (A)が脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネートおよび芳香脂環族ジイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種のジイソシアネート(a1)、数平均分子量500～20,000の高分子ジオール(a2)および必要により低分子ポリオール(a3)からの遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーと、脂環族ジアミン、脂肪族ジアミン、芳香脂環族ジアミンからなる群より選ばれる少なくとも1種のジアミン(a4)および炭素数2～4のアルカノール基を1個または2個有するモノアミン(a5)とを反応させて得られる熱可塑性ウレタンエラストマーである請求項1または2記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項4】 (a2)が分岐鎖を有する脂肪族ジオールとジカルボン酸とから誘導されるポリエステルジオールである請求項3記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項5】 該ポリエステルジオールがポリネオペンテルアジペートジオールである請求項4記載のスラッシュ成形用材料

【請求項6】 (A)の25℃でのJIS-A硬度が55～75である請求項1～5いずれか記載のスラッシュ成形用材料

【請求項7】 (B)がフタル酸エステル系可塑剤および/またはトリメリット酸エステル系可塑剤である請求項1～6いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項8】 (A)の溶解性パラメーター(SP値)と(B)のSP値の差が1.5以下である請求項1～7いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項9】 (C)が脂環族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートおよび芳香脂環族ポリイソシアネートからなる群より選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートとラクタム類とからのブロック化ポリイソシアネートである請求項1～8いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【請求項10】 平均粒径が100～300μmで、かつ100μm未満の粒子の含量が20重量%以下の粉体である請求項1～9いずれか記載のスラッシュ成形用材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はスラッシュ成形用材料に関する。さらに詳しくは、低温においてもソフト感を有し、耐久性に優れたスラッシュ成形用材料に関する。

【0002】

【従来の技術】スラッシュ成形法は、複雑な形状(アンダーカット、深絞り等)の製品が容易に成形できること、肉厚が均一にできること、材料の歩留まり率が良いことから、近年、自動車の内装材等の用途に広く利用されており、主に軟質のポリ塩化ビニル(以下PVCという)系粉末がこのような用途に使用されている(特開平5-279485号広報)。しかし、軟質化されたPVCは低分子量の可塑剤を多量に含有するため、可塑剤の凝固点以下ではソフト感が消失してしまう問題があった。また、長期間の使用において、可塑剤の揮発により車両のフロントガラス等に油膜を形成(フォギング)したり、成形物表面への可塑剤の移行による艶消し効果やソフト感の消失、さらにはPVCの経時的劣化による黄変の問題があった。前記問題点を解決するために、低分子可塑剤を用いずにソフト感を与えるものとして、PVCに柔軟性のある熱可塑性ポリウレタン樹脂を配合して変性したものが知られている(例えば特公昭53-29705号、特公昭59-39464号、特公昭60-30688号各公報)。しかし、これらのいずれにおいても主体樹脂がPVCであるため、成形物のフォギングの問題は依然として解決されていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の問題点が改善された、低温においてもソフト感を有し、経時劣化のない自動車インパネ用スラッシュ成形表皮を得ることのできるスラッシュ成形用材料を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、数平均分子量が2万～5万でガラス転移温度が-35℃以下の熱可塑性ポリウレタンエラストマー(A)、可塑剤(B)、ブロックポリイソシアネート(C)および顔料(D)からなるスラッシュ成形用材料であって、(A)100重量部当たり、(B)が1～20重量部、(C)が1～20重量部、(D)が0.5～3重量部であるスラッシュ成形用材料である。

【0005】本発明において(A)を構成するジイソシアネート(a1)としては、①炭素数(NCO基中の炭素を除く)2～12の脂肪族ジイソシアネート[エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2,6-ジイソ

シアナトメチルカプロエート等]；②炭素数（NCO基中の炭素を除く）4～15の脂環族イソシアネート[イソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート等]；③炭素数（NCO基中の炭素を除く）8～12の芳香脂肪族イソシアネート[キシリレンジイソシアネート、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート等]；④これらジイソシアネートの変性物（カーボジイミド基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、ウレア基を有するジイソシアネート）；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。このうち好ましいものは脂環族イソシアネートであり、特に好ましいものはイソホロンジイソシアネートである。

【0006】（A）を構成する高分子ジオール（a2）としては、ポリエステルジオールおよびポリエーテルジオールが挙げられる。

【0007】上記ポリエステルジオールとしては、例えば①低分子ジオールとジカルボン酸との縮合重合によるもの；②低分子ジオールを開始剤としてラクトンモノマーを開環重合したもの；およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0008】上記低分子ジオールの具体例としては脂肪族ジオール類[直鎖ジオール（エチレングリコール、ジエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオールなど）、分岐鎖を有するジオール（プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、1,2-、1,3-もしくは2,3-ブタンジオールなど）など]；環状基を有するジオール類

[1,4-ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、m-またはp-キシリレングリコールなど]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。これらのうち好ましいものは分岐鎖を有する脂肪族ジオールである。

【0009】上記①のジカルボン酸の具体例としては、脂肪族ジカルボン酸[コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、グルタル酸、アゼライン酸、マレイン酸、フマル酸など]；芳香族ジカルボン酸[テレフタル酸、イソフタル酸など]；およびこれらの2種以上の併用が挙げられる。

【0010】上記②のラクトンとしては γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 γ -バレロラクトンなどが挙げられる。

【0011】ポリエーテルジオールとしては、2個の水酸基を有する化合物（たとえば前記低分子ジオール、2価のフェノール類など）にアルキレンオキシサイドが付加した構造の化合物があげられる。

【0012】上記2価のフェノール類としてはビスフェ

ノール類[ビスフェノールA、ビスフェノールSなど]；ジヒドロキシフェノール[カテコール、ハイドロキノンなど]；などが挙げられる。

【0013】アルキレンオキシサイドとしては、エチレンオキシサイド（以下EOと略記）、プロピレンオキシサイド（以下POと略記）、1,2-、1,3-、1,4-もしくは2,3-ブチレンオキシサイド、スチレンオキシサイド等、およびこれらの2種以上の併用（ブロックまたはランダム付加）が挙げられる。

【0014】これらのうち好ましいものは、低分子ジオールにアルキレンオキシサイドが付加したものであり、さらに好ましくはPOが付加したものである。

【0015】これら高分子ジオール（a2）のうちで好ましいものはポリエステルジオールであり、さらに好ましいものは分岐鎖を有する脂肪族低分子ジオールとジカルボン酸とから誘導されるポリエステルジオールであり、特に好ましいものはポリネオペンチルアジペートジオールである。

【0016】（a2）の数平均分子量は通常500～20,000、好ましくは1,000～10,000、さらに好ましくは1,000～5,000である。数平均分子量が500以下ではソフト感が得られず、10,000を越えると所望の強度が発現しない。また、上記分岐鎖を有する脂肪族低分子ジオールとジカルボン酸とから誘導されるポリエステルジオールを用いるとより一層のソフト感が得られる。

【0017】高分子ジオール（a2）と共に必要により低分子ジオール（a3）を併用することができる。該

（a3）としては、前記ポリエステルジオールの出発物質として例示した化合物が使用できる。

【0018】（A）を構成するジアミン（a4）としては、脂環族ジアミン[4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシル、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、等]；脂肪族ジアミン[1,2-エチレンジアミン、1,6-ヘキサレンジアミン]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α 、 α 、 α' 、 α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]；が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソフォロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【0019】（A）を構成する炭素数2～4個のアルカノール基を1または2個有するモノアミン（a5）としては、モノアルカノールアミン[モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン等]；ジアルカノールアミン[ジエタノールアミン、ジプロパノールアミン等]；が挙げられる。これらのうち好ましいものはジアルカノールアミンであり、特に好ましいものはジエタノールアミンである。

【0020】本発明における(A)の粉体の製造方法は以下の方法が例示できる。

- ①(a1)、(a2)、(a4)、(a5)および必要に応じ(a3)を、ワンショットで反応しペレット等の固形物を得た後、冷凍粉碎して(A)の粉体を得る方法。
 - ②(a1)、(a2)および必要に応じ(a3)を、予め反応させて末端に遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを形成させ、これに(a4)および(a5)を反応させペレット等の固形物を得た後、冷凍粉碎して(A)の粉体を得る方法。
 - ③(a1)、(a2)、(a4)、(a5)および必要に応じ(a3)を、(A)を溶解しない有機溶剤(例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等)中でワンショットで懸濁重合した後、脱溶剤・乾燥工程を経て(A)の粉体を得る方法。
 - ④(a1)、(a2)および必要に応じ(a3)を、予め反応させて末端に遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た後、(A)を溶解しない有機溶剤中で該プレポリマーを分散した後、(a4)および(a5)を加え懸濁重合し、脱溶剤・乾燥工程を経て(A)の粉体を得る方法。
 - ⑤(a1)、(a2)、(a4)、(a5)および必要に応じ(a3)を、水中でワンショットで懸濁重合した後、脱溶剤・乾燥工程を経て(A)の粉体を得る方法。
 - ⑥(a1)、(a2)および必要に応じ(a3)を、予め反応させて末端に遊離イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た後、水中で該プレポリマーと(a4)および(a5)とを反応させて懸濁重合した後、脱溶剤・乾燥工程を経て(A)の粉体を得る方法。
- これらの方法のうち工業的見地から好ましいのは、⑤および⑥の方法である。なお、ウレタン化反応の方法は特に限定されず公知の方法を用いることができる。また、ウレタン化反応においては公知のウレタン化反応触媒(例えばアミン系触媒、有機金属系触媒等)を使用してもよい。

【0021】(A)を構成する各成分の反応モル比は、(a1)1モルに対し、(a2)は通常0.1~0.5モル、好ましくは0.2~0.4モル、(a3)は通常0~0.2モル、好ましくは0.05~0.15モル、(a4)は通常0.2~0.7モル、好ましくは0.3~0.6モル、(a5)は通常0.02~0.2モル、好ましくは0.05~0.15モルである。

【0022】また、⑥の方法において(a1)、(a2)および必要により(a3)から形成される末端イソシアネート基を有するウレタンプレポリマーの遊離イソシアネート基含量は通常1~10重量%、好ましくは3~6重量%である。

【0023】(A)の数平均分子量は、通常20,000~50,000、好ましくは25,000~40,000である。

00である。数平均分子量が20,000未満では所望の樹脂強度が得られず、50,000を越えると(A)の熱熔融時の粘度が高くなり、成形性が悪くなる。

【0024】(A)のガラス転移温度(Tg)は通常-35℃以下、好ましくは-40℃以下である。Tgが-35℃を超えると、本発明のスラッシュ成形用材料から形成された表皮の低温でのソフト感が悪くなる。なお、ここでいうTgは示差走査熱量計(DSC)を用いて測定することができる。

【0025】(A)の25℃におけるJIS-A硬度は通常55~85、好ましくは55~75、さらに好ましくは60~70である。JIS-A硬度をこの範囲内とすることで触感と強度のバランスの良好なスラッシュ成形表皮を得ることができる。

【0026】(A)の溶解性パラメーター(以下SP値と略記)は9~11である。なお、ここでいうSP値は「Polymer Engineering and Science, Vol. 14, No. 2, p147~154(1974)」記載の方法により計算することができる。

【0027】本発明において使用される可塑剤(B)としてはフタル酸エステル[フタル酸ジブチル(SP値9.4)、フタル酸ジオクチル(SP値8.9)、フタル酸ブチルベンジル(SP値8.9)、フタル酸ジイソデシル(SP値8.2)等];脂肪族二塩基酸エステル[アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル(SP値8.6)、セバシン酸-2-エチルヘキシル(SP値8.6)等];トリメリット酸エステル[トリメリット酸トリ-2-エチルヘキシル(SP値9.5)、トリメリット酸トリオクチル(SP値9.5)等];磷酸エステル[リン酸トリ-2-エチルヘキシル(SP値9.2)、リン酸トリクレジル(SP値9.9)等];脂肪酸エステル[オレイン酸ブチル(SP値9.0)等];およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。このうち好ましいものはフタル酸ジイソデシル、トリメリット酸-2-エチルヘキシルおよびトリメリット酸トリイソデシルである。

【0028】該(B)のSP値と前記(A)のSP値の差は通常1.5以下であり、好ましくは1.0以下である。(B)の(A)とのSP値の差が1.5より大きい場合、(B)と(A)との相溶性が低下し、スラッシュ成形表皮から可塑剤がブリードアウトする問題が発生することがある。

【0029】本発明において使用されるブロック化ポリイソシアネート(C)はポリイソシアネート(c1)とブロック化剤(c2)とから形成される。該(c1)としては、前記(a1)として例示したジイソシアネートおよびこれらの変性体(たとえばイソシアヌレート、ビュレット、カルボジイミドなどの変性体)から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートが挙げられる。該

(c1)のイソシアネート基数は通常2以上であり、特に好ましくは3~4である。これらのうち好ましいものはイソフロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体である。また、(c2)としては、オキシム類〔アセトオキシム、ブタノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等〕；ラクタム類〔 γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレロラクタム等〕；アルコール／フェノール類〔エタノール、メタノール、フェノール、m-クレゾール、エチルアセトアセテート等〕；アミン類〔ジエチル、ジ-n-ブチルアミン等〕；塩基性チッソ含有化合物〔N、N-ジエチルヒドロキシアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等〕などが挙げられる。このうち好ましいのはラクタム類であり、特に好ましいものは ϵ -カプロラクタムである。

【0030】本発明において使用される顔料(D)としては特に限定されず、公知の有機顔料および／または無機顔料を使用することができる。有機顔料としては例えば不溶性アゾ顔料、溶性アゾ顔料、銅フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料等が挙げられ、無機系顔料としては例えばクロム酸塩、フェロシアン化合物、金属酸化物、硫化物セレン化合物、硫酸塩、珪酸塩、炭酸塩、磷酸塩、金属粉末、カーボンブラック等が挙げらる。

【0031】本発明で得られるスラッシュ成形用材料の製造方法は特に限定されないが、以下の方法が例示できる。

- ①粉体状の(A)、(B)、(C)および(D)を一括して混合装置で混合する方法。
- ②予め(B)、(C)および(D)を混合しておき、これと粉体状の(A)とを混合する方法。
- ③(B)、(C)および(D)存在下で(A)の粉体を得る方法。

これらのうち好ましいのは②の方法である。

【0032】(A)に対する(B)、(C)および(D)の重量比は、(A)100重量部あたり、(B)が通常1~20重量部、好ましくは5~15重量部、(C)が通常1~20重量部、好ましくは5~15重量部、(D)が通常0.5~5重量部、好ましくは1~3重量部である。(B)が1重量部未満であれば、成形時の熔融粘度が高く成形不良となり、20重量部を越えると成形表皮の表面に(B)が経時的にブリードアウトする問題がある。(C)が1重量部未満であれば耐光性、耐熱老化性が不足し、20重量部を越えると低温でのソフト感が不足する。(D)が0.5重量部未満であれば、隠蔽性が不足し基材の色が透ける問題が発生し、5重量部を越えると成形時の熔融粘度が高く成形不良となり、またコスト高となる。

【0033】本発明のスラッシュ成形用材料は粉体状で

用いられるが、その平均粒径は通常100~300 μ mである。平均粒径が100 μ m未満では粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形不良となり、300 μ mを越えると成形した表皮にピンホールが発生する。また、粉体中の粒径が100 μ m未満の粒子の割合は通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。100 μ m未満の粒子の割合が20重量%を越えると粉塵が発生し作業環境が悪化するとともに粉体の流動性が悪くなり、スラッシュ成形時に金型の細部まで粉が入り込まず成形不良となる。なお、ここでいう平均粒子径は「TUBTEC、レーゼンテック社製」などの粒度分布測定機で測定した篩い下50%の粒子径の値である。

【0034】本発明のスラッシュ成形用材料の製造装置は特に限定されず、公知の粉体混合装置を使用することができる。粉体混合装置としては、たとえば高速剪断混合装置「ヘンシェルミキサー等」、低速混合装置「ナウタミキサー、プラネタリーミキサー等」等が挙げられる。

【0035】本発明のスラッシュ成形用材料には必要に応じて公知の添加剤(ブロッキング防止剤、離型剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、難燃剤等)を含有させてもよい。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「%」は重量%を示す。

【0037】製造例1

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量2,000、ヒドロキシル価が56のポリカプロラクトンジオール〔「ブラクセルL220AL」、(株)ダイセル製〕820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソフロンジイソシアネート(IPDI)120部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタン樹脂を得た。該ウレタン樹脂の遊離イソシアネート含量は3.4%であった。これを「ウレタンプレポリマー1」とする。

【0038】製造例2

ビーカー内に「ウレタンプレポリマー1」230部とIPDI3量体の ϵ -カプロラクタムブロック化物〔「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製〕10部を投入してあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール〔「PVA-235」、(株)クラレ製〕3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスペルザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソフロンジアミン15部とジエタノールアミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。濾別、乾燥を行い、次いでブロッキング防止剤〔「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製〕1部

および耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えウレタンエラストマー粉末(F1)を調製した。得られたエラストマー粉末(F1)の数平均分子量(GPC測定による、以下同様)は40,000、T_g(DSC測定による、以下同様)は-48℃、SP値は10.5であった。

【0039】製造例3

ビーカー内に数平均分子量1,000、ヒドロキシル価が112のポリエチレンアジペートジオール〔「サンエスター2610」、三洋化成工業(株)製〕160部、ヘキサメチレンジイソシアネート50部、ヘキサメチレンジアミン15部およびモノエタノールアミン1.5部、IPDI3量体のε-カプロラクタムブロック化物〔「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製〕10部を投入しあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール〔「PVA-235」、(株)クラレ製〕3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながら50℃で10時間反応を行った。濾別、乾燥を行い、次いでブロッッキング防止剤(シリカ)〔「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製〕1部および耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えウレタンエラストマー粉末(F2)を調製した。得られたエラストマー粉末(F2)の数平均分子量は20,000、T_gは-48℃、SP値は10.8であった。

【0040】製造例4

攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに、数平均分子量2,000、ヒドロキシル価が56のネオペンチルアジペートジオール〔「サンエスター5620」、三洋化成工業(株)製〕820部を投入し3mmHgの減圧下で110℃に加熱して1時間脱水を行った。続いてイソフォロンジイソシアネート(IPDI)120部を投入し、110℃で10時間反応を行い末端にイソシアネート基を有するウレタン樹脂を得た。該ウレタン樹脂の遊離イソシアネート含量は3.4%であった。これを〔ウレタンブレポリマー3〕とする。

【0041】製造例5

ビーカー内に〔ウレタンブレポリマー3〕230部とIPDI3量体のε-カプロラクタムブロック化物〔「VESTAGON B1530」、ヒュルスジャパン(株)製〕10部を投入してあらかじめ混合した後に、ポリビニルアルコール〔「PVA-235」、(株)クラレ製〕3部を溶解した分散液750部を添加し、ウルトラディスパーザー(ヤマト科学製)を使用して回転数9000rpmで1分間混合した。この混合液を攪拌棒および温度計をセットした4つ口フラスコに移し、攪拌しながらイソフォロンジイソシアネート15部とジエタノールア

ミン1.5部を投入し、50℃で10時間反応を行った。

濾別、乾燥を行い、次いでブロッッキング防止剤

〔「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製〕1部および耐光安定剤〔「DIC-TBS」、大日本インキ化学工業製〕0.5部を加えウレタンエラストマー粉末(F3)を調製した。得られたエラストマー粉末(F3)の数平均分子量は40,000、T_gは-55℃、SP値は10.3であった。

【0042】実施例1

(F1)100部、アジピン酸ジオクチル5部および酸化チタン〔「タイペークR-820」、石原産業(株)製〕1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。混合後、100℃で1時間熟成した後40℃まで冷却し、ブロッッキング防止剤(シリカ)〔「サイロイド978」、富士デヴィソン化学製〕1部を添加して、本発明のスラッシュ成形用材料(S1)を得た。

【0043】実施例2

(F2)100部、セバシン酸ジブチル7部および酸化チタン〔「タイペークR-820」、石原産業(株)製〕1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にして本発明のスラッシュ成形用材料(S2)を得た。

【0044】実施例3

(F3)100部、フタル酸ジイソデシル5部およびカーボンブラック〔「#5500F」、東海カーボン(株)製〕2部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にして本発明のスラッシュ成形用材料(S3)を得た。

【0045】実施例4

(F3)100部、フタル酸ジイソデシル5部、トリメリット酸トリ2-エチルヘキシル5部および酸化チタン〔「タイペークR-820」、石原産業(株)製〕1部をヘンシェルミキサー内に投入し200rpmで1分間混合した。以下実施例1と同様にして本発明のスラッシュ成形用材料(S4)を得た。

【0046】物性測定例1

実施例1~4で得た(S1)、(S2)、(S3)、

(S4)および比較例としてスラッシュ成形用塩ビパウダー〔「S130」住友化学(株)製〕(S5)(比較例1)をそれぞれ220℃に加熱した金型に10秒間接触させ熱溶解後未溶解の粉末を除去し、室温中で1分間放置した後、水冷して成形シートを作成した。得られた成形シートについて下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表1に示す。破断強度および伸び率(25℃)、低温破断強度および低温伸び率(-35℃)、硬度;JIS-K6301に準じて測定した。フォギング;50×50mmのサンプルを口がすり合わせになったガラス容器に入れ、ガラス板で蓋をした後、100℃に温調したオイルバスに入れた。20時間後、蓋のガラ

ス板の靱度をJIS-K6717に準じて測定した。

【表1】

【0047】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
伸び率 (%)	420	350	520	620	300
破断強度 (MPa)	12	10	12	10	10
低温伸び率 (%)	200	175	350	320	80
低温破断強度 (MPa)	22	20	22	20	25
硬度 (JIS-A)	85	83	65	68	83
フォギング (%)	5	6	5	5	6

【0048】物性測定例2

物性測定例1で得られた(S1)～(S5)の成形シートにウレタンフォーム形成成分を添加し発泡密着させ、(S1)～(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形品を得た。これらの成形品を120℃の循環乾燥器内で500時間熱処理した後、成形品からウレタンフ

ォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方法により性能試験を行った。その結果を表2に示す。伸び率(25℃、-35℃)；JIS-K6301に準じて測定した。変色度合；目視で判定した。

【0049】

【表2】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
熱処理後の伸び (%)	400	370	500	570	10
(25℃)					
熱処理後の伸び (%)	105	91	320	310	0
(-35℃)					
変色度合	○	○	○	○	×

変色度合の評価基準 ○：変化無し、×変化有り

【0050】物性測定例3

物性測定例2で得た(S1)～(S5)の各表皮層を有するウレタンフォーム成形品をそれぞれブラックパネル温度83℃のカーボンアークフェードメーター内で400時間処理した。処理後成形品からウレタンフォームをとり除き、各成形シート(表皮層)について下記試験方

法により性能試験を行った。その結果を表3に示す。伸び率(25℃、-35℃)；JIS-K6301に準じて測定した。

変色度合；目視で判定した。

【0051】

【表3】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	
スラッシュ成形用材料	S1	S2	S3	S4	S5
70℃水処理後の伸び (%) (25℃)	400	370	500	570	10
70℃水処理後の伸び (%) (-35℃)	105	91	320	310	0
変色度合	○	○	○	○	×

変色度合の評価基準 ○：変化無し、×：変化有り

【0052】

【発明の効果】本発明のポリウレタン樹脂系スラッシュ成形材料は、下記の効果を有する。

1. 低硬度のため触感に優れる。
2. 低温での伸びが従来の塩ビ系のものと比較して大きいため、寒冷地でのインパネ表皮の割れを防止でき、また助手席のエアバックをインパネに内蔵型にした場合の

寒冷地での動作時の乗員保護性に優れている。

3. 耐熱老化性、耐光老化性に優れている。

上記効果を奏することから本発明のスラッシュ成形材料は、インパネをはじめ自動車内装材として極めて有用である。またソファ表皮等の家具など他の成形品への応用も可能である。

【手続補正書】

【提出日】平成10年7月14日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】(A)を構成するジアミン(a4)としては、脂環族ジアミン[4,4'-ジアミノ-3,3'-ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、等]；脂肪族ジアミン[エチレンジアミン、ヘキサレンジアミン等]；芳香脂肪族ジアミン[キシリレンジアミン、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジアミン等]；が挙げられる。これらのうち好ましいものは脂環族ジアミンおよび脂肪族ジアミンであり、特に好ましいものはイソフォロンジアミンおよびヘキサメチレンジアミンである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】本発明において使用されるブロック化ポリ

イソシアネート(C)はポリイソシアネート(c1)とブロック化剤(c2)とから形成される。該(c1)としては、前記(a1)として例示したジイソシアネートおよびこれらの変性体(たとえばイソシアヌレート、ビュレット、カルボジイミドなどの変性体)から選ばれる少なくとも1種のポリイソシアネートが挙げられる。該(c1)のイソシアネート基数は通常2以上であり、特に好ましくは3~4である。これらのうち好ましいものはイソフォロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体、ヘキサメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体およびヘキサメチレンジイソシアネートのビュレット変性体である。また、(c2)としては、オキシム類[アセトオキシム、ブタノンオキシム、メチルエチルケトンオキシム等]；ラクタム類[γ -ブチロラクタム、 ϵ -カプロラクタム、 γ -バレリラクタム等]；アルコール/フェノール類[エタノール、メタノール、フェノール、m-クレゾール、エチルアセトアセテート等]；塩基性チッソ含有化合物[N,N-ジエチルヒドロキシルアミン、2-ヒドロキシピリジン、ピリジンN-オキサイド、2-メルカプトピリジン等]などが挙げられる。このうち好ましいのはラクタム類であり、特に好ましいものは ϵ -カプロラクタムである。

フロントページの続き

(72) 発明者 鵜飼 順三
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72) 発明者 西村 秀雄
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72) 発明者 中村 俊彦
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内
(72) 発明者 小林 一夫
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内